

DE 2 410 822 A1 – Translation of Main Claim

Method for the manufacture of an aqueous polymer dispersion characterised by the polymerisation of a mixture of water, an organic solvent miscible therein and a high molecular weight, water soluble composition of unsaturated mono-olefin monomers having hydroxyl groups, carboxyl groups, carboxylic acid amide groups and/or ether groups; and subsequently at least partially separating the organic solvent.

(51)

Int. CL 2:

C 08 F 2-08

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 10 822 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 24 10 822

(21)

Aktenzeichen: P 24 10 822.3

(22)

Anmeldetag: 7. 3. 74

(43)

Offenlegungstag: 11. 9. 75

(30)

Unionspriorität:

(22) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen

(71)

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder:

Marx, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim

DT 24 10 822 A1

2410822

BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z. 30 428 Wd/Wil

6700 Ludwigshafen, 4.3.1974

---

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Kunststoffdispersionen aus monoolefinisch ungesättigten Monomeren.

Polymerisatdispersionen werden technisch in großem Umfang durch Polymerisation monoolefinisch ungesättigter Monomerer in wäßriger Emulsion hergestellt. Man emulgiert dabei die in Wasser höchstens geringfügig löslichen Monomeren durch Zusatz geringer Mengen an Emulgatoren, z. B. von Seifen oder anderen micellbildenden Substanzen und regt die Polymerisation mit wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren bzw. Katalysatoren, wie Wasserstoffperoxid und/oder Persulfaten sowie in seltenen Fällen mit Perboraten oder wasserlöslichen Redoxkatalysatoren an.

Derartige Emulsionspolymerivate sind wegen der darin enthaltenen Emulgatoren von Anwendungen ausgeschlossen, die sehr reine Polymerate erfordern. Ferner sind daraus hergestellte Filme hydrophil und neigen in feuchter Umgebung zum Quellen. Dieser Nachteil lässt sich zwar durch Einsatz besonders geringer Seifenmengen mildern, doch leidet hierunter die Stabilität der erhaltenen Dispersion.

Schutzkolloiddispersionen der bekannten Art, die wenig oder keine niedermolekulare Seifen enthalten und im wesentlichen durch wasserlösliche Polymere stabilisiert sind, weisen hohe Viskositäten auf (pastöse Dispersionen) und kommen deshalb nur für wenige Anwendungen in Betracht.

Ein nicht zufriedenstellend gelöstes Problem besteht außerdem darin, für Anstriche und Einbrennlacke geeignete Dispersionen herzustellen, die ohne Zusatz organischer Lösungsmittel blasenfrei aufgespritzt werden können, und die nach dem Trocknen bei Raumtemperatur (etwa 20°) kratzunempfindlich und bis etwa 60°C

2410822

- 2 -

O.Z. 30 42c

2.

nicht blockende Überzüge ergeben.

Es wurde nun gefunden, daß man wäßrige Polymerisatdispersionen mit Vorteil herstellen kann, indem man monoolefinisch ungesättigte Monomere unter Ausfällen der Polymerisate in einem Gemisch aus Wasser, einem damit mischbaren organischen Lösungsmittel und einer wasserlöslichen hochmolekularen Verbindung mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureamid- und/oder Äthergruppen polymerisiert und anschließend das organische Lösungsmittel mindestens teilweise abtrennt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens geht von einem Lösungsmittelgemisch aus, das 40 bis 90 Gew.% Wasser und 10 bis 60 Gew.% eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels enthält. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform kommen auf 50 bis 89 Gew.% Lösungsmittelgemisch 10 bis 60 Gew.% Monomere, 1 bis 7,5 Gew.% einer hochmolekularen wasserlöslichen Verbindung mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Amid- und/oder Äthergruppen und gegebenenfalls zusätzlich 0,005 bis 2,5 Gew.% eines in dem Gemisch löslichen Polymerisationskatalysators.

Als mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel kommen vorzugsweise niedrigsiedende (Siedebereich etwa 40 bis 180°C bei Normaldruck) Alkohole, Ketone oder Äther oder Säureamide in Frage. Besonders geeignet sind Methanol, Äthanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanole und/oder cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran und Dioxan.

Als Lösungsmittel geeignete Amide sind z. B. Methyl- und/oder Dimethylformamid.

Die Lösungsmittel können leicht nach ihrem Lösevermögen, ihrem Einfluß auf die Polymerisation und nach ihrer Abtrennbarkeit nach Abschluß der Polymerisation gewählt werden.

Die Monomeren bzw. Monomerengemisch sollen so ausgewählt werden, daß sie in dem betreffenden Lösungsmittelgemisch vor Beginn der Polymerisation homogen gelöst sind. Ihr Auflösen in dem Gemisch

- 3 -

O.Z. 30 428

2410822

kann auch bei höherer Temperatur erfolgen. Als monoolefinisch ungesättigte Monomere kommen vor allem die Ester von meist 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit meist 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkanolen, wie besonders Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Methanol, Äthanol, n-Butanol, tert.-Butanol und/oder iso-Butanol, ferner 2-Äthylhexylalkohol in Betracht. Geeignet sind ferner Vinylester 2 bis 12 C-Atome enthaltender aliphatischer Carbonsäuren, wie besonders Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinyl-n-butyrat, ferner Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, vinylaromatische Verbindungen, wie besonders Styrol, und Nitrile  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren, wie besonders Acrylnitril. In untergeordneten Mengen, im allgemeinen von 0 bis 10, insbesondere von 1 bis 5 Gewichtsprozent, können auch monoolefinisch ungesättigte Monomere mit reaktiven Gruppen, insbesondere 3 bis 5 C-Atome enthaltende Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren gegebenenfalls an den Stickstoffatomen substituierte Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Crotonsäureamid, N-Methylolacrylamid, N-Methoxymethylacrylamid, Methacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Methoxy-methyl-methacrylamid, N-n-Butoxymethylmethacrylamid, N-Acetoxy-methylacrylamid und -methacrylamid und N-Methylacrylamid, ferner Monoester von meist 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atome enthaltenden, vorzugsweise geradkettigen Alkandiolen und vorzugsweise 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure, z. B. Äthylglykol-monoacrylat und 1,4-Butandiol-monoacrylat sowie  $\beta$ -Hydroxypropylacrylat und  $\alpha$ -Hydroxymethyläthylacrylat sowie Gemische solcher Monomerer.

Als hochmolekulare wasserlösliche Verbindungen kommen wasserlösliche Verbindungen, deren K-Wert meist zwischen 15 und 110 liegt, in Betracht, die Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureamid- und/oder Äthergruppen enthalten. Speziell sind geeignet Homo- und Mischpolymerisate mit der Struktur von Polymerisaten des Vinylalkohols, ferner Polymerisate von Hydroxylgruppen haltigen polymerisierbaren Verbindungen, wie Äthylenglykol-monoacrylat, Propylen-glykol-monoacrylat und/oder 1,4-Butandiol-monoacrylat. Weiterhin geeignet sind Polymerisate von Verbindungen mit Carboxylgruppen z. B. der Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sowie Poly-

509837/0774

/4

- 4 -

O.Z. 30 42b

.4.

2410822

mere mit Carboxylgruppen, die durch polymeranaloge Umsetzung erhalten wurden, z. B. durch Umsetzung aus Styrol-Maleinsäure-Copolymeren oder aus Vinyläther-Maleinsäure-Copolymeren. Diese Polymeren können auch in Salzform, vorzugsweise in Form ihrer Aminsalze, vorliegen.

Geeignet sind ferner Polymere mit Äthergruppen, die in der Hauptkette oder in Seitenketten angeordnet sein können, wie dies beispielsweise in Polyäthylenglykol oder Polypropylenglykol und in Äthern des Polyvinylalkohols oder der Cellulose der Fall ist. Mischpolymerisate mit substituierten oder unsubstituierten Carbonamidogruppen sind ebenfalls geeignet. Beispiele hierfür sind Mischpolymerisate aus Ammonium(meth)acrylat und (Meth)acrylamid oder Mischpolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylpropionat oder Mischpolymerisate aus Ammoniumacrylat, Acrylamid und N-Methoxymethylacrylamid.

Grundsätzlich sind außer den genannten auch andere hochmolekulare wasserlösliche Polymerisate geeignet, sofern sie K-Werte von 15 bis 110, vorzugsweise von 30 bis 90, haben, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylcaprolactam. Jedoch ist außer bei Verwendung der oben genannten wasserlöslichen Hochpolymeren die Stabilität der Dispersionen und die Wasserfestigkeit der Filme oft nicht ausreichend, so daß andere wasserlösliche hochmolekulare Polymerisate in der Regel nur als modifizierende Zusätze verwendet werden.

Die Auslösung der Polymerisation erfolgt im allgemeinen durch radikalbildende Polymerisationskatalysatoren, ferner durch Bestrahlung, Temperaturerhöhung oder durch elektrochemische Initiierung. Es hat sich in den meisten Fällen als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation mit einem oder einer Kombination von mehreren anorganischen oder organischen Polymerisationsinitiatoren zu starten.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Polymerisationskatalysatoren nicht wasserlöslich sein müssen. Es genügt, wenn sie in dem Gemisch aus Monomeren, organischem

- 3 -

0.Z. 30 428

• 5 •

2410822

Lösungsmittel, Schutzkolloid und Wasser dispergierbar sind. Als Katalysatoren eignen sich z. B. Perverbindungen, wie Peroxide, Persulfate und Perborate sowie übliche Redoxkatalysatoren. Besonders geeignet sind Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Azodicarbonsäureamide, Azo-bis-isobuttersäure-nitril, Gemische aus Ammoniumpersulfat und Mohr'schem Salz und Gemische aus Kaliumpersulfat und Natriumhydrogensulfat.

Die Polymerisation kann unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. In der Regel arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 180°C, insbesondere von 40 bis 100°C. Mit einigen Redoxkatalysatoren können spezielle Monomere und Monomerengemische auch bei Temperaturen unter 20°C, z. B. +5 bis 19°C, polymerisiert werden.

In vielen Fällen ist die Polymerisation in geschlossenen druckfesten Rührautoklaven zweckmäßig, da sich das System durch die bei der Polymerisation freiwerdende Wärme aufheizt. Die Umsetzung ist dann rascher beendet und es ist möglich, unter gleichzeitiger Abkühlung das in der Dispersion enthaltene organische Lösungsmittel z. B. unter verminderter Druck abzudestillieren. Bei dieser Polymerisationsweise ist es in der Regel wichtig, mehrere Polymerisationsinitiatoren einzusetzen, die bei verschiedenen Temperaturen in freie Radikale zerfallen.

Die Dispersionen können zur Herstellung von Lacken, Beschichtungen, Imprägnierungen und Verklebungen verwendet werden. Sie zeichnen sich im allgemeinen durch ein ausgezeichnetes Pigmentbindervermögen aus. Die Herstellung der Dispersionen ist jedoch auch ein vorteilhafter Weg zur Gewinnung von Polymeren, indem man sie durch Trocknung oder Koagulation aus der Dispersion isoliert. Bei der Herstellung von Überzügen, Imprägnierungen und Verklebungen können den Dispersionen andere Bindemittel, z. B. in Form von Lösungen oder von üblichen Polymeratdispersionen zugesetzt werden. Mit Vorteil können auch zur Verbesserung der Wasserfestigkeit vernetzende Substanzen zugesetzt werden, beispielsweise Melaminformaldehydharze, Harnstoffformaldehydharze, Phenol-Formaldehydharze sowie wasserlösliche Acrylatharze. Derartige Zusätze können vor oder nach der Polymerisation zugesetzt werden.

509837/0774

/6

- 5 -

0.Z. 30 42

2410822

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

In 645 Teilen Wasser werden 15 Teile Polyvinylalkohol (R) Moviol N 70/88) gelöst. Dann werden 750 Teile Methanol, 450 Teile Äthylacrylat und 2,5 Teile Kaliumpersulfat, gelöst in 90 Teilen Wasser, eingerührt. Unter Rühren wird unter Stickstoff auf 73°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Beendigung der Polymerisation werden 750 Teile Methanol und 60 Teile Wasser bei verminderter Druck abdestilliert. Es wird eine 40%ige niederviskose Dispersion erhalten, aus der sich Filme von ausgezeichneter Klarheit und guter Wasserfestigkeit herstellen lassen.

Beispiel 2

In 380 Teilen Wasser werden 20 Teile Polyvinylalkohol (R) Moviol N 70/88) gelöst. Dann werden unter Rühren 500 Teile Methanol, 180 Teile Methylacrylat, 150 Teile Acrylnitril, 100 Teile  $\beta$ -Hydroxypropylacrylat, 40 Teile Acrylsäure und eine Lösung von 2 Teilen Kaliumpersulfat in 80 Teilen Wasser zugegeben.

Die Temperatur des Gemisches wird unter Rühren und unter Stickstoff auf 73°C gebracht. Nach etwa 4 Stunden ist die Polymerisation beendet. Durch langsames Erhöhen der Temperatur werden nun bei Normaldruck 450 Teile Lösungsmittel abdestilliert.

Die entstandene Dispersion hat einen Trockenrückstand von 46,5 Gew.%; ihre Viskosität beträgt (bei 20°C) 600 cp.

Mit einer Spritzpistole wird auf eine Aluminiumplatte ein Überzug aufgetragen und 30 Minuten bei 150°C eingearbeitet. Der Überzug hat eine Schichtstärke von 50/ $\mu$ , ist vollkommen glatt, hochglänzend und hart. Die Bleistift härte beträgt 2H, T-bend-Test = 0, Erichsen-Tiefung 10 mm.

Beispiel 3

100 Teile der in Beispiel 2 angegebenen Dispersion werden mit 10 Teilen Hexamethoxymethylmelamin versetzt und das Gemisch

509837/0774

/7

O.Z. 30 428

7.

2410822

gründlich gerührt. Dann werden 50 Teile  $TiO_2$ -Pigment (Rutil RN 57) und 0,5 Teile Phosphorsäure zugegeben und auf einer Kugelmühle angerieben. Man erhält eine Lackfarbe, die nach dem Aufrocknen harte und zähe und auf vielen Substraten, wie Eisen, Aluminium, Stein, Beton, Asphalt und Holz ausgezeichnet haftende Filme ergibt. Der Auftrag kann durch Streichen, Rakeln, Spritzen oder nach sonstigen bekannten Techniken erfolgen. Weder beim Pigmentieren noch bei Farbauftrag tritt das bei der Verarbeitung vieler herkömmlicher Dispersionen bekannte Schäumen auf.

#### Beispiel 4

Aus 50 Teilen der Dispersion nach Beispiel 2, 12 Teilen Tandioxidpigment (Rutil), 9 Teilen Mikrotalkum, 3 Teilen Bentone-paste (20%ig), 5 Teilen Äthylglykol und 21 Teilen Wasser wird eine Seidenmatt-Farbe hergestellt. Die Farbe ist thixotrop, lässt sich gut streichen und gut überarbeiten, obwohl sie sehr schnell trocknet. Die Lagerstabilität der Farbe ist gut. Aus dieser Farbe hergestellte Anstriche sind kreidungsresistent über einen langen Prüfzeitraum in der Außenbewitterung. Die Haftung auf Holz und auf Metall ist gut. Die Farbe ist gut diffusionsfähig für Feuchtigkeit.

#### Beispiel 5

In 220 Teilen Wasser werden 5 Teile eines Mischpolymerisates aus Acrylsäure und Acrylsäureamid (K-Wert 95, gemessen in ammoniakalischem Wasser bei  $pH = 8,0$ ) und 15 Teile Polyvinylalkohol (R) Moviol N 70/88 gelöst. Hinzu kommen 230 Teile Methanol, 20 Teile Dimethylformamid, 1,25 Teile Kaliumpersulfat, 165 Teile Acrylnitril und 70 Teile  $\beta$ -Hydroxypropylacrylat. Das Gemisch wird 8 Stunden unter Rühren bei Rückflußtemperatur des Methanols erhitzt. Anschließend werden 185 Teile Methanol abdestilliert.

Die erhaltene Dispersion wird zur Lackierung von Kupferdrähten (1 mm Durchmesser) eingesetzt. Die Lackierung wird auf einer Horizontallackiermaschine mit Filzauftrag durchgeführt bei einer Geschwindigkeit von 12 m/min und einer Ofentemperatur von  $340^\circ C$ . Die Lackierung wird in 6 Schichten aufgetragen und hat dann eine

O.Z. 30 428

- 8 -

2410822

Gesamtstärke von 32 µm. Sie ist sehr hart (Bleistifthärte 4H), beim Umwickeln des Lackdrahtes um den eigenen Durchmesser entstehen keine Risse und diese Wickellocke bleibt auch bei Erhitzen auf 200°C und anschließendem Abkühlen fehlerfrei. Die Außenfaserdehnung beträgt mehr als 80 %.

509837/0774

/9

- 3 -

0.Z. 30 426

2410822

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Gemisch aus Wasser, einem damit mischbaren organischen Lösungsmittel und einer hochmolekularen wasserlöslichen Verbindung mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureamid- und/oder Äthergruppen monoolefinisch ungesättigte Monomere unter Ausfällen des sich bildenden Polymerisats polymerisiert und anschließend das organische Lösungsmittel mindestens teilweise abtrennt.

BASF Aktiengesellschaft  
a. M.

509837/0774